Über die anodische Oxydation von p-Toluylsäure, Hexahydro-p-toluylsäure und Hexahydrophtalsäure-monomethylester

---

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Charles Simon
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1934

Über die anodische Oxydation von p-Toluylsäure, Hexahydro-p-toluylsäure und Hexahydrophtalsäure-monomethylester

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Charles Simon
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1934

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Fr. Fichter* und Dr. *H. Rupe.*

Basel, den 6. Februar 1934.

Prof. Dr. *Th. Niethammer*

Dekan.

Herrn *Charles Simon* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 27. Febr. 1934 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Über die anodische Oxydation von p-Toluylsäure, Hexahydro-p-toluylsäure und Hexahydro-phtalsäure-monomethylester

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helv. Chimica Acta, Volumen XVII
Fasciculus Quartus und Quintus.

MEINEN ELTERN

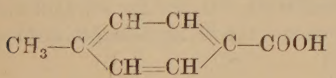
75. Elektrolysen mit p-Toluylsäure und mit Hexahydro-p-toluylsäure (p-Methyl-cyclohexan-carbonsäure)

1. Einleitung.

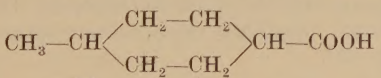
Worauf beruht die Unfähigkeit der aromatischen Säuren zur *Kolbe*'schen Elektrosynthese? Verschiedene Gründe können dafür ins Feld geführt werden, wie der ungesättigte Charakter und die Oxydierbarkeit des Benzolkerns, sowie die Schwerlöslichkeit der Säuren im Wasser, wodurch die Abscheidung einer Deckschicht auf der Anode unmittelbar nach Stromschluss bewirkt wird. Der ungesättigte Charakter der aromatischen Verbindungen ist offenbar von grösster Bedeutung, mit ihm hängt zweifellos der Kernangriff zusammen. Die Schichtbildung an der Anode kann verhindert werden durch Anwendung geeigneter Lösungsmittel; allein auch dann vollzieht sich keine *Kolbe*'sche Synthese.

So gelang es *Fr. Fichter* und *Rob. Ernest Meyer*[1]) mit der 2,6-Dimethyl-4-tert.butyl-benzoesäure in absolutem Methylalkohol störungsfreie Elektrolysen durchzuführen und zu zeigen, dass trotzdem nicht das erwartete synthetische Diphenylderivat entsteht, sondern der der Säure entsprechende Stammkohlenwasserstoff, während anderseits eine regelrechte Oxydation unter Bildung der 6-Methyl-4-tert.butyl-1,2-phtalsäure eintritt. Versuche mit Benzoesäure in absolutem Methylalkohol liessen ganz analog die Bildung von allerdings nur sehr kleinen Mengen Benzol erkennen, neben einem amorphen Oxydationsprodukt.

Aber nicht alle aromatischen Säuren sind als solche oder in Form ihrer Salze in Methylalkohol genügend leicht löslich. Um weitere Erfahrungen zur vorliegenden Frage zu sammeln, stellten wir Vergleichsversuche an mit p-Toluylsäure I und mit Hexahydro-p-toluylsäure II, die uns zeigten, dass die aromatische



I



II

Säure an der Anode neben der Oxydation am Methyl im Wesentlichen der Kernoxydation und der Zerstörung anheimfällt, während die hydro-aromatische Säure einen ähnlichen Reaktionsverlauf zeigt

[1]) Helv. **17**, 535 (1934).

wie die Hexahydro-benzoesäure[1]), d. h. sich ungefähr so verhält wie eine höhermolekulare Fettsäure.

2. p-Toluylsäure.

Das Verhalten der p-Toluylsäure an der Anode ist schon mehrfach untersucht worden. *H. Labhardt* und *R. Zschoche*[2]) vollzogen die Elektrolyse in alkalischer Lösung an Platinanoden, d. h. unter Bedingungen, die für die Isolierung empfindlicher Zwischenprodukte ungünstig sind, und erhielten nur Terephtalsäure in bescheidener Ausbeute neben Kohlendioxyd. *Fr. Fichter* und *G. Grisard*[3]) erzielten in schwefelsaurer Lösung an Bleidioxydanoden und unter Zusatz von Aceton, um die Löslichkeit der Toluylsäure zu erhöhen, 14,2% Stoffausbeute an Terephtalsäure. *A. J. Allmand* und *A. Puttik*[4]) erhielten in alkoholischer Lösung Terephtalsäure mit einer Stromausbeute von 16%. *Fr. Fichter* und *M. Rinderspacher*[5]) fanden, vom p-Xylol ausgehend und in Aceton-Schwefelsäure arbeitend, neben vielen andern Produkten noch die ω-Acetyl-styrol-p-carbonsäure, ein Kondensationsprodukt aus Aceton und Terephtal-aldehydsäure, wodurch die Bildung der Aldehydsäure als Vorstufe der Terephtalsäure bewiesen wurde; damit ist auch eine ältere Untersuchung von *Fr. Fichter* und *Robert Stocker*[6]) über die elektrochemische Oxydation des p-Xylols zum Abschluss gebracht worden.

Bei unseren neuen Versuchen prüften wir zunächst das Verhalten von Kalium-p-toluylat in wässrig-methylalkoholischer Lösung[7]).

5,5 g p-Toluylsäure[8]) wurden in der Wärme in 80 cm³ Methylalkohol gelöst und mit einer Lösung von 2,25 g (ber. 2,27) Kaliumhydroxyd in 20 cm³ Wasser+10 cm³ Methylalkohol neutralisiert. Man erhält so eine schwach saure etwa 0,367-n. Lösung des Kalium-p-toluylats, die bei langsamem Abkühlen übersättigt bleibt. An einer Platindrahtanode mit der Stromdichte von 2,3 Amp./cm² elektrolysiert ergab sie nach Abscheidung von 4,32 g Kupfer im Coulombmeter 0,2849 g Kohlendioxyd. Eine *Kolbe*'sche Synthese liefert auf 1 Faraday 44 g Kohlendioxyd; mit 4,32 g Kupfer hätten sich 5,984 g Kohlendioxyd entwickeln sollen, die erhaltene Menge entspricht also nur 4,75%. Selbst nach der Gleichung für Totaloxydation

$$C_8H_8O_2 + 18\ O + 36\ \text{Faraday} = 8\ CO_2 + 4\ H_2O$$

berechnen sich für 4,32 g Kupfer 1,3298 g Kohlendioxyd, so dass auch hier nur eine mangelhafte Ausbeute von 21,4% erzielt worden ist. Man muss daraus den Schluss ziehen, dass die gewählte Versuchsanordnung weder eine *Kolbe*'sche Synthese noch einen durchsichtigen oxydativen Abbau erlaubt; das gefundene Kohlendioxyd kann ja auch teilweise aus dem Methylalkohol stammen. Das einzige Reaktionsprodukt, das wir nachweisen konnten, das aber einer Nebenreaktion entstammt, war p-Toluylsäure-methylester, Smp. 33°.

---

[1]) *Fr. Fichter* und *W. Siegrist*, Helv. **15**, 698 (1932).
[2]) Z. El. Ch. **8**, 93 (1902).
[3]) Helv. **4**, 935 (1921).
[4]) Faraday **23**, 641 (1927).
[5]) Helv. **9**, 1100 (1926).
[6]) B. **47**, 2009 (1914).
[7]) in Methylalkohol allein ist es zu wenig löslich.
[8]) dargestellt aus käufl. p-Tolunitril.

Damit ergab sich nun die Aufgabe, die elektrochemische Oxydation der p-Toluylsäure gründlicher als bisher zu untersuchen, namentlich im Hinblick auf die Zwischenprodukte und den Weg, auf dem der Abbau sich vollzieht.

Ein als Anode dienender voroxydierter Bleitopf wurde mit 500 cm^3 0,2-n. Schwefelsäure beschickt, die auf 70° erwärmt und gerührt wurde; dazu kam eine Lösung von 14 g p-Toluylsäure (etwas mehr wie 0,1 Mol.) in 70 cm^3 siedendem Aceton. Die p-Toluylsäure fällt dabei teilweise wieder aus, bleibt aber fein verteilt und löst sich im Verlauf des Versuchs. Als Kathode dient der rasch rotierende Bleirührer. Die Stromstärke betrug 6 Amp., die Stromdichte an der 400 cm^2 betragenden Anodenoberfläche 0,015 Amp./cm^2, die Temperatur ca. 75°. Durch Ausprobieren wurde festgestellt, dass rund 60 Amp.-Stdn. die beste Ausbeute ergaben; dabei kommen etwas mehr als 11 Sauerstoffatome auf eine Molekel p-Toluylsäure.

Der Elektrolyt bildete dann eine gelbliche Lösung von charakteristischem, von den Kondensationsprodukten des Acetons herrührenden Geruch, mit einem gelbbräunlichen Bodensatz. Man macht mit Soda schwach alkalisch und filtriert vom ungelösten Bleisulfat ab; mit Äther werden der violettbraun gewordenen Lösung neutrale Produkte entzogen (wenig), und dann wird wieder angesäuert, wobei Terephtalsäure und der grösste Teil der noch vorhandenen p-Toluylsäure ausfällt. Eine Extraktion liefert die in Äther löslichen Produkte; dann wird die Mineralsäure neutralisiert (Kongo) und die Lösung zur Trockne verdampft, worauf ihr im *Soxhlet* mit Alkohol die löslichen Stoffe entzogen wurden. Neben braunen, harzigen, amorphen Substanzen, deren Bildung vermutlich durch die Gegenwart von Aceton befördert worden war, gewannen wir dabei kleine Mengen krystallisierter Stoffe.

Ausser der infolge ihrer Unlöslichkeit leicht zu isolierenden Terephtalsäure fanden wir noch 4 andere Stoffe, a) und b) im Ätherextrakt, c) und d) in den alkoholischen Auszügen, aber alle nur in kleinen Mengen.

a) Weisse Krystalle vom Smp. 125°, ca. 0,2 g, in Wasser löslich, reduziert Silberdiamminsalze sofort und *Fehling*'sche Lösung langsam, gibt bei der Oxydation mit kochender Eisen(III)chloridlösung ein Chinon, und ist demnach Toluhydrochinon[1]) (III).

36,025 mg Subst. gaben 88,792 mg CO_2 und 21,601 mg H_2O

$C_7H_8O_2$	Ber. C 67,71	H 6,50%
	Gef. „ 67,21	„ 6,71%

b) hellbräunliches Pulver vom Smp. 210—212°, wird in wässriger Lösung durch Eisen(III)chlorid zuerst blau, dann grün gefärbt; reduziert Silberdiamminsalze in ammoniakalischer Lösung in der Kälte, *Fehling*'sche Lösung erst in der Wärme, und liefert beim Kochen mit Eisen(III)chlorid ein in gelben Nadeln sublimierendes Chinon. Es

[1]) *R. H. C. Nevile* und *A. Winther*, B. **15**, 2979 (1882), Smp. 124—125°.

handelt sich vielleicht um 2,5-Dioxy-p-toluylsäure[1]) (IV); die einzige Analyse, die wir ausführen konnten, würde mit C 48,55% eher auf Dioxy-terephtalsäure deuten, doch stimmen die übrigen Merkmale nur unvollkommen.

11,57 mg Subst. gaben 20,6 mg CO_2 und 4,876 mg H_2O

$C_8H_6O_6$ Ber. C 48,47 H 3,05%
Gef. „ 48,55 „ 4,71%

c) weisse strahlig angeordnete, langsam sich bildende Krystalle, Smp. 108—110°. Mischschmelzpunkt mit bei 111° schmelzender Brenzweinsäure 110—111°.

4,260 mg Subst. gaben 7,170 mg CO_2 und 2,385 mg H_2O
4,410 mg Subst. gaben 7,400 mg CO_2 und 2,495 mg H_2O

$C_5H_8O_4$ Ber. C 45,43 H 6,11%
Gef. „ 45,90; 45,76 „ 6,26; 6.33%

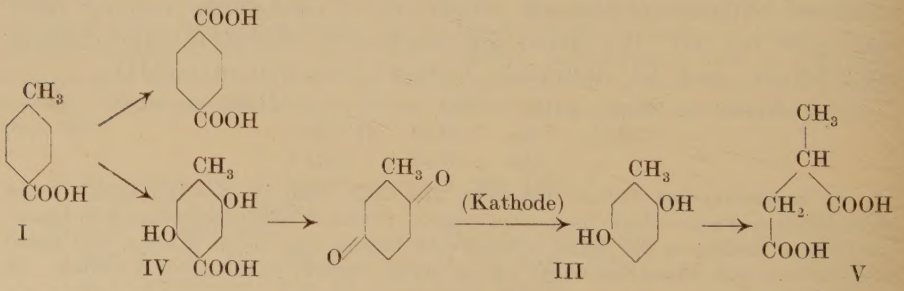
Die Brenzweinsäure (V) bildet sich offenbar ähnlich wie die Bernsteinsäure bei der anodischen Oxydation verschiedener aromatischer Verbindungen dadurch, dass zunächst eine ungesättigte zweibasische Säure (Mesaconsäure) entsteht, die an der Bleikathode hydriert wird.

d) weisse, in Wasser leicht lösliche Krystalle, Smp. 159° unter Zersetzung, nur 0,05 g, erwies sich als sog. Trioxymethylen; ob es aus der p-Toluylsäure oder aus dem Aceton stammt, haben wir nicht weiter geprüft.

4,255 mg Subst. gaben 6,395 mg CO_2 und 2,630 mg H_2O
4,180 mg Subst. gaben 6,295 mg CO_2 und 2,590 mg H_2O

$(CH_2O)_n$ Ber. C 39,98 H 6,72%
Gef. „ 40,99; 41,07 „ 6,92; 6,93%

Ausbeuten: Im Ganzen wurden 270 g Toluylsäure der Elektrolyse unterworfen und ca. 100 g zurückerhalten, so dass also 170 g oxydiert wurden. Als Hauptprodukt entstanden 25 g Terephtalsäure, was einer Stoffausbeute von 12,05% entspricht. An harzigen dunkeln Produkten erhielten wir 18 g, an öligen Produkten (wohl aus dem Aceton stammend) 15 g. Sozusagen der ganze Rest fiel der Oxydation zu Kohlendioxyd und Wasser anheim, denn von den oben beschriebenen vier mehr oder weniger gut charakterisierten Zwischenprodukten waren nur ganz untergeordnete Mengen, zusammen nicht einmal 1 g, entstanden. Der Abbau ist auf folgenden Wegen zustande gekommen:



[1]) *Brunner*, M. **2**, 459 (1882), Smp. 205—210°.

Diese Versuche beweisen aufs Neue, dass p-Toluylsäure dem anodischen Sauerstoff nicht Stand hält und dass ihre Unfähigkeit zur *Kolbe*'schen Synthese in wässriger oder methylalkoholisch-wässriger Lösung unter Anderem darauf zurückzuführen ist, ähnlich wie bei der Benzoesäure.

3. p-Methyl-cyclohexan-carbonsäure (Hexahydro-p-toluylsäure).

Wir stellten die Hexahydro-toluylsäure aus 1-Methyl-cyclohexyl-4-bromid durch Einwirkung von Magnesium und Kohlendioxyd her, in Anlehnung an die Vorschriften von *V. J. Harding, W. N. Haworth* und *W. H. Perkin jun.*[1]) sowie von *J. Gutt*[2]), da uns die direkte Hydrierung von p-Toluylsäure-amid mit Platinsol und Wasserstoff nach *Skita*[3]) nicht recht glücken wollte.

88 g 4-Brom-1-methyl-cyclo-hexan (dargestellt aus 1-Methyl-cyclo-hexanol-4 durch Sättigen mit Bromwasserstoff zuerst in der Kälte und dann auf dem Wasserbad, Auswaschen mit Wasser und Destillieren; Sdp. $_{17\ mm}$ 70°) werden mit der dreifachen Menge absoluten Äthers vermischt und zu 12 g Magnesiumdrehspähnen zugetropft. Anfänglich ist Zugabe von Jod und Erwärmen erfoderlich, aber sobald die Reaktion in Gang kommt, so wird sie sehr lebhaft: man tropft das Bromid in dem Masse zu, dass der Äther stets im Sieden bleibt. Ist alles zugegeben, so lässt man unter fortgesetztem Rühren erkalten, umgibt den Kolben mit Eis, leitet getrocknetes Kohlendioxyd ein und rührt kräftig weiter, da sich die Masse stark verdickt.

Nach Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Eis und Salzsäure wird der ätherischen Schicht durch Schütteln mit Sodalösung die entstandene Säure entzogen: im Äther finden sich noch gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, 4,4'-Di-methyl-di-cyclohexyl und 4-Methyl-cyclohexen-1.

4,4'-Di-methyl-di-cyclo-hexyl, Sdp. $_{15\ mm}$ 127—132°.
4,240 mg Subst. gaben 13,475 mg CO_2 und 5,090 mg H_2O
4,224 mg Subst. gaben 13,430 mg CO_2 und 5,095 mg H_2O
$C_{14}H_{26}$ Ber. C 86,50 H 13,50%
Gef. „ 86,76; 84,72 „ 13,43; 13,50%

Aus der Sodalösung fällt beim Ansäuren das Gemisch der cis- und trans-Hexahydro-p-toluylsäure aus, dem aber immer noch Kohlenwasserstoffe beigemengt sind; die Alkalisalzlösungen dieser Säuren nehmen ziemlich grosse Mengen von Kohlenwasserstoffen auf. Nun wurde zunächst durch Erhitzen mit konz. Salzsäure die cis-Hexahydro-p-toluylsäure in das feste trans-Isomere umgelagert[4]), und dieses dann in das in Wasser schwer lösliche, gut krystallisierte Calciumsalz übergeführt, dessen Lösung keine Neigung zur Aufnahme der neutralen Öle zeigt.

0,1685 g Subst. verloren bei 110° 0,0357 g H_2O und gaben 0,0559 g $CaSO_4$
$C_{16}H_{26}O_4Ca+5\ H_2O$ Ber. Ca 9,72 H_2O 21,84%
Gef. „ 9,65 „ 21,18%

[1]) Soc. **93**, 1974 (1908), Darst. von Hexahydro-p-toluylaldehyd aus 4-Brom-1-methyl-cyclo-hexan, Magnesium und Orthoameisensäure-ester.

[2]) B. **40**, 2066 (1907), Darst. von Hexahydro-p-toluylsäure aus 4-Chlor-1-methyl-cyclo-hexan mit Magnesium und Kohlendioxyd. [3]) A. **431**, 24 (1923).

[4]) *C. Goldschmidt*, Ch. Z. **26**, 335 (1902), mit o-Säure; *Goodwin, W. H. Perkin jun.*, Soc. **67**, 127 (1895); vgl. *A. Skita*, A. **431**, 25 (1923).

Das Salz verwittert sehr leicht schon bei Zimmertemperatur. Die aus ihm freigemachte Säure schmolz bei 107,5—108,5°; die Literatur[1]) gibt 108°, 110—111°, 112° an. Leider ist die Ausbeute bei dieser Darstellung sehr niedrig, nur etwa 3—4% auf das angewandte Bromid bezogen.

4. Elektrolyse des p-methyl-cyclohexan-carbonsauren Kaliums (gemischt mit der Säure).

Der Elektrolyt enthielt 14,2 g p-Methyl-cyclo-hexan-carbonsäure, zur Hälfte mit Kaliumbicarbonat neutralisiert, in 30 cm³ Wasser. Anode und Kathode bestanden aus Platin; die anodische Stromdichte betrug 0,4 Amp./1 cm². Es wurde so lange elektrolysiert, bis alkalische Reaktion auftrat, dann das ausgeschiedene Öl mit Äther extrahiert und der Elektrolyt wieder mit 7,1 g Säure auf den Anfangszustand gebracht, worauf von neuem elektrolysiert wurde. Das starke Schäumen wurde durch gelegentliche Zugabe einiger Tropfen Petroläther unterdrückt.

Die bei der Elektrolyse entweichenden Gase zeigen durch ihren Geruch, dass sie flüchtige Verbindungen mitführen. Doch gelang es uns nicht, das 1-Methyl-cyclo-hexen(3) (VI) in analysierbarer Menge in den gekühlten, entweder mit Eisessig, oder mit Brom beschickten Vorlagen zu fassen.

Die Petroläther-Lösungen, die während des Versuchs und am Ende desselben durch Extraktion gewonnen worden waren, wurden vom Lösungsmittel befreit und der Destillation unterworfen, wobei folgende Fraktionen aufgefangen wurden:

I.	65— 85°	Vorlauf (enthält noch Lösungsmittel);
II.	90—100°	2 cm³, stark riechend, ungesättigt;
III.	100—165°	wenige Tropfen;
IV.	165—180°	3,5 cm³, Gemisch von p-Methyl-cyclo-hexanol mit p-Methyl-cyclo-hexanon.
V.	180—220°	1,5 cm³, dickflüssiges Öl;
VI.	80—105° (– 120°)	unter 0,7 mm, ca. 1 cm³, schwach gelb, reagiert sauer.

Fraktion I und II wurden mit Brom bis zur bleibenden Färbung behandelt und von Neuem destilliert; der Siedepunkt unter 12 mm Druck lag bei 99—101°, unter 0,7 mm bei 54°. Es liegt das aus 1-Methyl-cyclo-hexen(3) (VI) durch Addition von Brom entstandene 1-Methyl-3,4-dibrom-cyclo-hexan (VII) vor; es siedet nach *N. Zelinsky* und *A. Gorsky*[2]) bei 107—108° unter 15 mm, nach *Harries*[3]) bei 94—95° unter 12 mm.

7,380 mg Subst. gaben 10,820 mg AgBr
6,820 mg Subst. gaben 9,985 mg AgBr
$C_7H_{12}Br_2$ Ber. Br 62,45%
Gef. „ 62,38; 62,29%

Die Bildung dieses Dibromids beweist, dass die Fraktion II im Wesentlichen (und der Vorlauf I zum Teil) aus 1-Methyl-cyclo-hexen(3)

[1]) *Beilstein*, 4. Aufl., Bd. IX, 19.

[2]) B. **41**, 2485 Anm. (1908); der dort angegebene Siedepunkt bezieht sich auf das rechtsdrehende Isomere. [3]) A. **395**, 254 (1913).

(VI) bestand; für dessen rechtsdrehende Form gibt *Zelikow*[1]) den Sdp. $_{757\,mm}$ 102° an, während *Harries*[2]) für die inaktive Form den Sdp. 102—103° findet.

Fraktion IV wurde in zwei Unterfraktionen 165—170° und 170—175° zerlegt. Die niedriger siedende Unterfraktion enthält 1-Methyl-cyclo-hexanon(4), dessen Siedepunkt von *Wallach*[3]) zu 169—170° angegeben wird. Das Öl wurde mit Alkohol verdünnt und mit Benzaldehyd bei Gegenwart von etwas Natronlauge kondensiert, wodurch die charakteristische gelbe Di-benzyliden-verbindung IX entstand, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 97° schmolz.

Wallach[4]) gibt den Smp. 98—99° an.

3,915 mg Subst. gaben 12,635 mg CO_2 und 2,645 mg H_2O
4,305 mg Subst. gaben 13,910 mg CO_2 und 2,860 mg H_2O

$C_{21}H_{20}O$ Ber. C 87,45 H 6,99%
Gef. „ 88,01; 88,11 „ 7,56; 7,43%

Durch die Bildung dieses Kondensationsproduktes ist die Gegenwart von 1-Methyl-cyclo-hexanon(4) in der Unterfraktion IVa bewiesen.

Die Unterfraktion IVb bestand im Wesentlichen aus 1-Methyl-cyclo-hexanol(4) (X), dessen Siedepunkt *A. Haller*[5]) zu 173 bis 173,5° (760 mm) angibt. Es wurde durch Erwärmen mit Phenylisocyanat in das Phenyl-urethan (Carbanilsäure-ester) (XI) übergeführt, das nach wiederholtem Umkrystallisieren bei 123—123,5° schmolz[6]).

4,520 mg Subst. gaben 11,860 mg CO_2 und 3,390 mg H_2O
4,235 mg Subst. gaben 11,115 mg CO_2 und 3,160 mg H_2O
4,110 mg Subst. gaben 0,2357 cm³ N_2 (19°, 712 mm)
4,950 mg Subst. gaben 0,2945 cm³ N_2 (21°, 712 mm)

$C_{14}H_{19}O_2N$ Ber. C 72,06 H 8,21 N 6,01%
Gef. „ 71,55; 71,58 „ 8,39; 8,35 „ 6,28; 6,47%

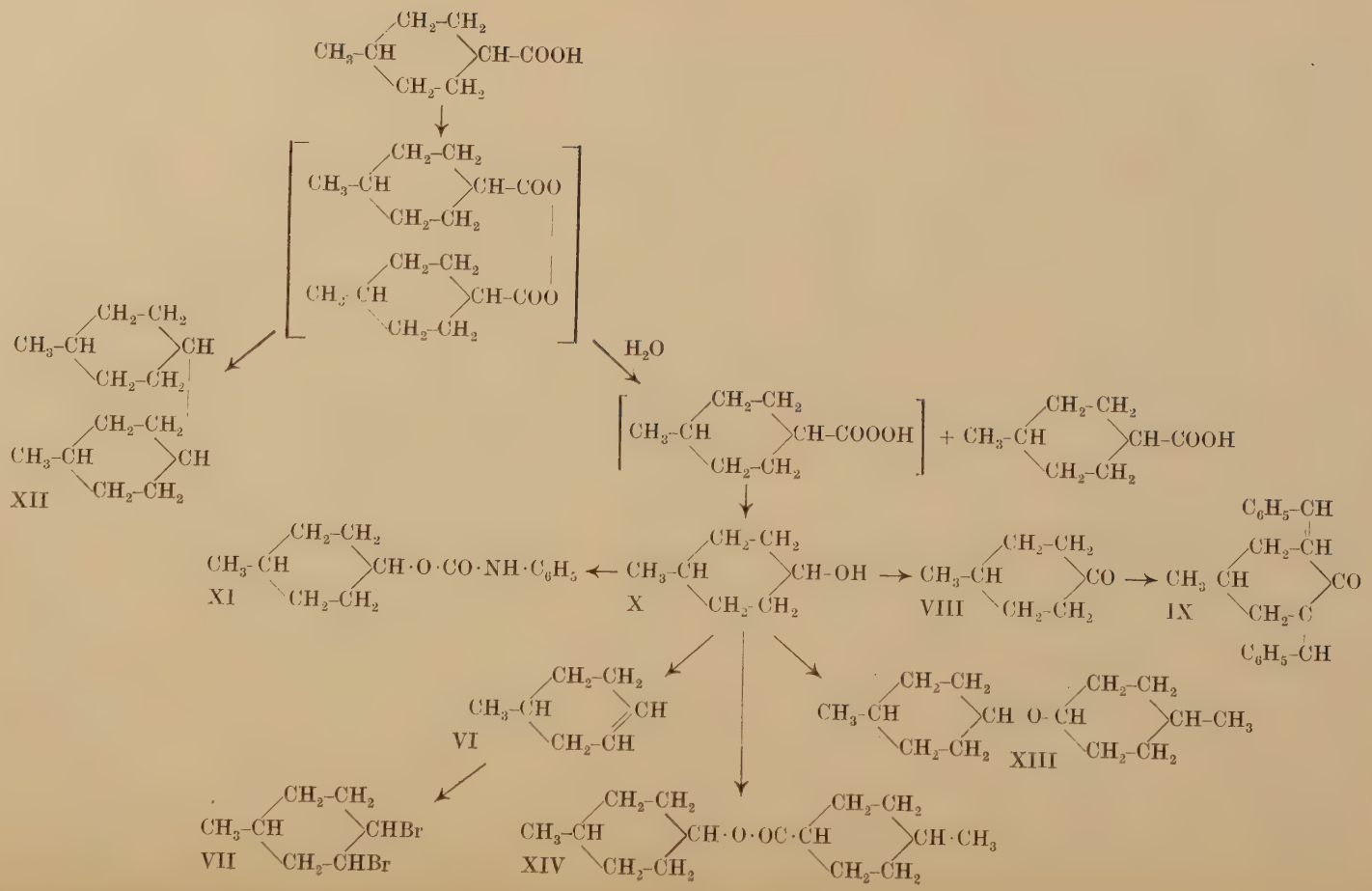
Die Fraktionen V und VI wurden durch Schütteln ihrer ätherischen Lösung mit kalter Natriumcarbonatlösung entsäuert, nochmals unter 0,7 mm fraktioniert und in 3 Fraktionen getrennt:

a) 70—72° 7 Tropfen; b) 83—86° 6 Tropfen; c) 86—90° 3 Tropfen.

Jede der 3 Unterfraktionen wurde nun analysiert:

a) C 83,95; 83,88 H 12,84; 12,96%
b) C 81,82; 81,70 H 12,10; 12,25%
c) C 77,94; 78,11 H 11,41; 11,51%

[1]) A. **395**, 254 (1913).
[2]) B. **37**, 1377 (1904).
[3]) A. **346**, 251 (1906).
[4]) A. **346**, 252 (1906).
[5]) C. r. **157**, 739 (1913).
[6]) vgl. *Amé Pictet*, Ann. chim. [9] **10**, 278 (1918).


H2O
XII
XI
X
VIII
IX
VI
VII
XIII
XIV

Der kohlenstoffreichste Körper, der bei der Elektrolyse entstehen kann, ist das 4,4'-Di-methyl-di-cyclo-hexyl (XII) mit C 86,50 und H 13,50%; dann folgt der p-Methyl-cyclo-hexyl-äther (XIII) mit C 79,92 und H 12,47%, und endlich der 4-Methyl-cyclo-hexan-carbonsäure-4-methyl-cyclo-hexyl-ester (XIV) mit C 75,57 und H 11,00%.

Die Fraktionen a), b) und c) sind vermutlich Gemische, und zwar dürften a) und b) aus dem bicyclischen Kohlenwasserstoff und dem Äther bestehen, wobei in a) der Kohlenwasserstoff vorwaltet, während c) sowohl den Äther als den Ester enthalten würde. Allerdings ist durch unsere Untersuchung diese Zusammensetzung der Fraktionen a), b) und c) nicht bewiesen, wir schliessen nur darauf aus Analogie mit der Elektrolyse der Hexahydro-benzoesäure.

Wir haben auf S. 724 die Ergebnisse der Elektrolyse der p-Methyl-cyclohexan-carbonsäure in einem Schema zusammengefasst, unter Einbeziehung auch der unsicher nachgewiesenen Produkte, und der Derivate, die zur Identifizierung hergestellt wurden.

5. Zusammenfassung.

1) Ein Vergleich des Verhaltens von p-Toluylsäure und Hexahydro-p-toluylsäure an der Anode zeigt, ganz analog wie bei dem Paar Benzoesäure und Hexahydro-benzoesäure, dass die aromatische Säure ausser der in mässiger Ausbeute isolierbaren Terephtalsäure nur Produkte eines weitgehenden Abbaus liefert, während Hexahydro-p-toluylsäure in ähnlicher Weise wie Hexahydro-benzoesäure oder wie eine höhere Fettsäure reagiert.

2) Unter den Abbauprodukten der p-Toluylsäure wurden neu und sicher nachgewiesen Toluhydrochinon und Brenzweinsäure; dies erlaubt, den Weg des Abbau's zu verfolgen.

3) Unter den Produkten der Elektrolyse der Hexahydro-p-toluylsäure wurden nachgewiesen

1-Methyl-cyclo-hexanol(4),
1-Methyl-cyclo-hexen(3),
1-Methyl-cyclo-hexanon(4);

jedes dieser 3 Produkte wurde durch Darstellung eines charakteristischen Derivates genau belegt.

4) Wegen Schwierigkeit in der Beschaffung des Materials gelang der Nachweis der *Kolbe*'schen Synthese zu 4,4'Di-methyl-di-cyclo-hexyl nur unsicher; in den hochsiedenden Fraktionen stecken vermutlich auch der Äther aus 1-Methyl-cyclo-hexanol (4) und der Ester aus 1-Methyl-cyclo-hexanol (4) mit 1-Methyl-cyclo-hexan-carbonsäure.

136. Elektrolysen mit Hexahydro-phtalsäure-monomethylester

Bekanntlich geben die sauren Ester der Bernsteinsäurereihe recht glatt die *Kolbe*'sche elektrochemische Kohlenwasserstoffsynthese, die in diesem Fall zu Estern höherer zweibasischer Säuren führt, wie *Alex. Crum Brown* und *James Walker*[1]) vor mehr als 40 Jahren entdeckt haben; diese synthetische Methode ist seither vielfach angewandt worden. Nachdem nun *Fr. Fichter* und *W. Siegrist*[2]) an der Hexahydro-benzoesäure (Cyclo-hexan-carbonsäure) gefunden hatten, dass sie sich bei der Elektrolyse ganz analog verhält wie eine Fettsäure, wobei allerdings die synthetische Bildung des Di-cyclo-hexyls (nach *Kolbe*) zugunsten der Bildung des Alkohols Cyclo-hexanol und des ungesättigten Kohlenwasserstoffs Cyclo-hexen (Reaktion nach *Hofer* und *Moest*) zurücktritt, lag es nahe, an einer hydrierten cyclischen zweibasischen Säure die Reaktion von *Brown* und *Walker* zu versuchen, und wir wählten zu diesem Zwecke den Hexahydro-o-phtalsäure-monomethylester (IV).

[1]) A. **261**, 107 (1891); **274**, 41 (1893).

[2]) Helv. **15**, 698 (1932): Hexahydro-p-toluylsäure verhält sich bei der Elektrolyse ganz ähnlich, vgl. unsere frühere Veröffentlichung, Helv. **17**, 717 (1934).

1. Darstellung von Tetrahydro-o-phtalsäure.

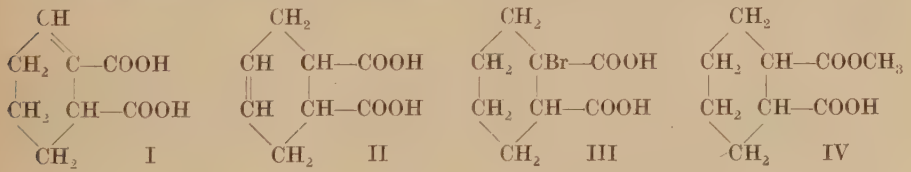
Statt der von *A. v. Baeyer*[1]) in seinen klassischen Arbeiten angewandten Reduktion mit fertigem Natriumamalgam verwandten wir die zuerst von *J. Bredt*[2]) in der Campher-säurereihe erfolgreich durchgeführte indirekte elektrochemische Reduktion an einer reinen Quecksilberkathode bei Gegenwart von Kaliumionen.

Eine grosse flache Glasschale von 250 mm Durchmesser enthielt reines, frisch destilliertes Quecksilber, dem der Strom durch einen dicken, in Glas eingeschmolzenen Platindraht zugeführt wurde. Auf das Quecksilber kam eine Lösung von 150 g Phtal-säure-anhydrid (Mol.-gew. 148) und 250 g Kaliumhydroxyd) (etwa 4,4 Val.) in 500 cm^3 Wasser. Eine geräumige, zentral und in genügendem Abstand vom Boden befestigte Tonzelle enthält ein grosses Platinblech als Anode und 35-proz. Kalilauge als Anolyt. Die kathodische Stromdichte betrug 0,024 Amp./cm^2; der Anolyt wurde durch eine wasser-durchflossene Glasschlange gekühlt, und, wenn er braun geworden war, erneuert. Eine selbsttätige Vorrichtung erhielt in der Anodenzelle den Flüssigkeitsspiegel aufrecht, und zwar stets höher als im Kathodenraum, um dem Hereinwandern von Säureanionen durch die mechanische Diffusion einigermassen entgegenzuwirken.

Um 1 Mol Phtalsäure-anhydrid zur Tetrahydrosäure zu reduzieren, sind 4 Wasser-stoffatome entsprechend 6432 Amp.-Min. erforderlich. Nach Durchgang dieser Strom-menge ist gewöhnlich alle Phtalsäure verschwunden, jedoch teilweise erst zur Dihydro-säure reduziert. Wir haben darum die doppelte Strommenge angewandt, um sicher alles in Tetrahydrosäure überzuführen. Das Ende der Reaktion erkennt man daran, dass sich feste Stücke von Kaliumamalgam auf der Oberfläche des Quecksilbers bilden und dass eine immer lebhaftere Wasserstoffentwicklung einsetzt.

Der Katholyt wird nun mit konz. Salzsäure stark angesäuert, wodurch die Hydrie-rungsprodukte samt Kaliumchlorid ausfallen. Der Niederschlag wird auf dem Wasserbad gut getrocknet und im *Soxhlet* mit Aceton[4]) extrahiert. Man erhält so aus 150 g Phtal-säure-anhydrid etwa 135 g Tetrahydro-phtalsäure als schön weisses Krystallmehl, was 78% Ausbeute entspricht: der Rest geht durch Wanderung in den Anodenraum und durch Oxydation dortselbst verloren.

Die so erhaltene Tetrahydro-o-phtalsäure ist reine Δ^2-Säure (I) vom Smp. 215°: sie löst sich beim Stehen mit Acetylchlorid ohne Rückstand auf und geht in ihr Anhydrid vom Smp. 78—79° über. Die isomere inaktive Form der trans-Δ^4-Tetrahydro-phtalsäure (II) schmilzt ähnlich bei 218°, löst sich aber mit Acetylchlorid in der Kälte nicht auf, erst beim längern Kochen damit entsteht das Anhydrid vom Smp. 140°[5]).



2. Darstellung des Hydrobromids aus der Tetrahydro-phtalsäure.

Je 100 g Tetrahydrosäure wurden in einem Glasgefäss, das in einem mit Blei aus-geschlagenen Autoklaven stand, mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure 12 Stunden

[1]) A. **258**, 198 ff. (1890).

[2]) A. **348**, 200—201 (1906); **366**, 13—17 (1909).

[3]) Bei Anwendung von Kaliumhydroxyd sowohl im Kathoden- als im Anodenraum wird der Anolyt nicht so stark braun gefärbt wie bei Anwendung von Kaliumcarbonat nach *J. Bredt*, und die Tetrahydro-phtalsäure ist reiner.

[4]) Äther löst zu schwer.

[5]) *v. Baeyer* erhielt bei seiner Reduktionsmethode ein Gemisch der beiden Isomeren.

lang oder länger in einem Bad aus Calciumchloridlösung auf 115—120° erhitzt. Man erhält so ein Bromwasserstoff-Additionsprodukt, das langsam aus der sirupösen Lösung krystallisiert[1]). Der Schmelzpunkt liegt bei 183—188° bei raschem Erhitzen, bei langsamem Erhitzen findet man den Schmelzpunkt tiefer, bei 163,5—166° (Anhydridbildung?).

0,3087 g Subst. gaben 0,2282 g AgBr

$C_8H_{11}O_4Br$ Ber. Br 31,84 Gef. Br. 31,46%

Es liegt vermutlich die 1-Brom-cyclohexan-1.2-dicarbonsäure III vor. Eine vielleicht isomere Säure (Smp. 172°) hat *F. Vocke* durch Bromieren von Hexahydro-phtalsäure erhalten[2]).

Notiz über Darstellung von Bromwasserstoffgas: Meist wird vorgeschrieben, dass man das Brom zu dem Gemisch von Phosphor und Wasser hinzutröpfeln soll. Endigt nun die Röhre des Tropftrichters im Gasraum des Reaktionsgefässes, so verdampft viel Brom, das man durch zwei mit Glasscherben und feuchtem Phosphor gefüllte U-Röhren in Bromwasserstoff zurückverwandeln muss. Darum verwenden wir einen Tropftrichter mit sehr langer Röhre und lassen das Brom am Boden des mit rotem Phosphor und Wasser beschickten Kolbens austreten. Man erhält auf diese Weise eine sehr regelmässige Entwicklung; das infolge der Reaktionswärme verdunstende Wasser wird durch einen kurzen Rückflusskühler zurückgehalten. Das entweichende Bromwasserstoffgas ist fast farblos; eine einzige U-Röhre genügt, um die letzten Reste Brom zu entfernen. Den Phosphor bringen wir auf Tonscherben in die U-Röhre; das hat den Vorteil, dass er durch Kondenswasser nicht weggeschwemmt wird. An der Biegung unten ist die U-Röhre mit einem Hahn versehen, um die sich ansammelnde wässrige Bromwasserstoffsäure von Zeit zu Zeit abzulassen.

3. trans-Hexahydro-phtalsäure.

Zur Entbromung wird die Monobrom-hexahydro-phtalsäure nach *v. Baeyer* in carbonatalkalischer Lösung unter Kühlung mit Natriumamalgam behandelt. Dabei lässt es sich leider nicht vermeiden, dass teilweise wegen lokaler Temperatursteigerung eine Wiederabspaltung von Bromwasserstoff unter Rückbildung der Tetrahydrosäure erfolgt, die nach beendeter Entbromung durch zerstörende Oxydation mit Kaliumpermanganat entfernt werden muss. Dies vermindert die Ausbeute in höchst unerwünschter Weise; aus 1 Kilo Phtalsäure-anhydrid erhielten wir beispielsweise nur 270 g reine trans-Hexahydro-phtalsäure vom Smp. 215°, was einer Ausbeute von 23,2% der theoretischen entspricht[3]).

Die indirekte elektrochemische Reduktion eignet sich noch weniger zur Entbromung, weil sich die Lösung zu sehr erwärmt.

4. trans-Hexahydro-phtalsäure-anhydrid.

trans-Hexahydro-phtalsäure wurde gut getrocknet und in siedendem Essigsäureanhydrid aufgelöst. Beim Erkalten scheidet sich das Anhydrid fast vollständig in blättrig-nadligen Krystallen ab; es wird aus einer Mischung von Essigsäure-anhydrid und wenig Eisessig umkrystallisiert. Smp. 140°.

5. trans-Hexahydro-phtalsäure-monomethylester[4]) (IV).

trans-Hexahydro-phtalsäure-anhydrid wird in der zur Lösung gerade genügenden Menge von absolutem Methylalkohol erwärmt und schliesslich 1—2 Minuten lang am Rückflusskühler gekocht. Dann verdunstet man den überschüssigen Methylalkohol im Vakuumexsikkator, worauf der Rückstand bald erstarrt; er wird fein gepulvert und im

[1]) *v. Baeyer*, der das Gemisch der isomeren Tetrahydrosäuren mit Bromwasserstoff behandelte, erhielt ein sirupförmiges Additionsprodukt.

[2]) A. **497**, 264 (1932).

[3]) *A. v. Baeyer* gibt bei kleinen Ansätzen 75—80% Ausbeute an, A. **258**, 215 (1890).

[4]) *A. Werner, H. E. Conrad*, B. **32**, 3052 (1899).

Soxhlet mit Petroläther extrahiert, wodurch der Mono- und der Dimethylester in Lösung gehen, während das unangegriffene Anhydrid zurückbleibt. Der Monomethylester krystallisiert beim Erkalten vollständig und rein aus. Smp. 96–97°.

6. Elektrolyse des Monomethylesters der trans-Hexahydro-phtalsäure[1]).

Durch Vorversuche ermittelten wir das beste Mischungsverhältnis der Estersäure mit ihrem seifeartigen Kaliumsalz und die vorteilhafteste Verdünnung der Lösung, und verwendeten auf Grund solcher Experimente eine Mischung von 17,5 g Hexahydro-phtalsäure-monomethylester (0,094 Mol), 5,05 g Kaliumbicarbonat (0,073 Val, neutralisiert den sauren Ester zu 78%) und 52,5 cm³ Wasser (die Lösung ist 1,4-n. in bezug auf $C_9H_{13}O_4K$ und 0,4-n. in bezug auf die freie Säure $C_9H_{14}O_4$). Die Stromdichte an der Platinanode betrug 0,4 Amp./cm². Nach 4½ Stunden waren 5,9987 g Kupfer im Coulombmeter abgeschieden, entsprechend 8,304 g Kohlendioxyd, wenn die Reaktion nach *Kolbe*

$$2\,C_9H_{14}O_4 + O - 2\ominus = C_{16}H_{26}O_4 + 2\,CO_2 + H_2O$$

verlaufen wäre. Aus dem Elektrolyten entwickelten sich 1,6828 g Kohlendioxyd, bestimmt durch Absorption im Kaliapparat; die Ausbeute betrüge dann 20,26%. Wenn aber die Reaktion nach *Hofer* und *Moest* zur Alkoholsäure führt (was, wie wir unten sehen werden, der Wahrheit besser entspricht),

$$C_9H_{14}O_4 + O - 2\ominus = C_8H_{14}O_3 + CO_2$$

so beläuft sich die Ausbeute aufs Doppelte oder 40,5%.

Zur Gewinnung der öligen Elektrolysenprodukte wurden nun sieben solche Ansätze jeweils so lange elektrolysiert, bis alkalische Reaktion auftrat oder also bis die freie Estersäure verbraucht war. Im ganzen wurden angewandt 122,5 g Hexahydro-pthalsäure-monomethylester, zurückerhalten 51,5 g, verbraucht somit 71,0 g; aus der mit Kaliumbicarbonat alkalisch gemachten Lösung wurden isoliert 30,2 g Öl, welche 27,5 g aromatisch, pfefferminzähnlich riechendes Rohdestillat ergaben. Nimmt man an, es sei im wesentlichen der Cyclohexanol-carbonsäure-methylester (Hexahydro-salicylsäure-ester) $C_8H_{14}O_3$ entstanden, so hätten sich davon 60,31 g bilden können, die Ausbeute beliefe sich also auf 45,6% in ziemlich guter Übereinstimmung mit der Ausbeute an Kohlendioxyd. Da indes, wie unten gezeigt wird, auch verschiedene andere Produkte entstehen, so ist die wahre Ausbeute nicht aus obiger einfacher Annahme zu ermitteln, um so weniger, als ein Teil des Hexahydro-phtalsäure-monomethylesters während der Elektrolyse oxydativ zerstört wird. Ausserdem verflüchtigen sich schwer fassbare, riechende Stoffe (Ester) in kleiner Menge mit den Gasen.

[1]) Die freie trans-Hexahydro-phtalsäure resp. eine Mischung von Säure und Kaliumsalz wurde bei der Elektrolyse zum grössten Teil oxydativ abgebaut. Das erwartete Cyclo-hexen, dessen Bildung derjenigen von Äthylen bei der Elektrolyse der Bernsteinsäure entsprechen würde, war nur in untergeordneter Menge entstanden.

7. Trennung der verschiedenen Produkte durch Destillation.

Die Aufarbeitung des öligen Elektrolysenprodukts geschah durch fraktionierte Destillation im Vakuum; dabei wurde gelegentlich beim Öffnen des Apparats der Geruch des Formaldehyds beobachtet, was als Beleg der teilweise eintretenden oxydativen Zerstörung gelten darf.

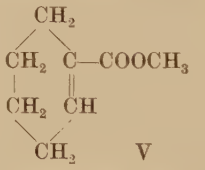
Ein im Kolben verbleibender, bei 140° unter 1 mm Druck nicht mehr siedender Rückstand gab bei der Verseifung mit methylalkoholischer Kalilauge Hexahydro-phtalsäure (Smp. 205—210° statt 211°, Anhydrid 138—139,5° statt 140°). Die höchste, nicht mehr gut destillierbare Fraktion besteht demnach aus unangegriffenem Ausgangsmaterial, das infolge von Hydrolyse in die aus alkalischer Lösung extrahierten Öle gelangt war.

Die niedriger siedenden Anteile, die nach der ersten Destillation sauer reagierten, wurden mit Kaliumcarbonatlösung geschüttelt und nach sorgfältigem Trocknen einer erneuten Destillation unterzogen, wobei schliesslich folgende Fraktionen isoliert wurden:

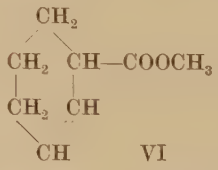
I. Fraktion: Sdp.$_{0,5\ mm}$ 43—46°, 2,5 cm³. Leicht bewegliche, stark und angenehm riechende Flüssigkeit.

4,985 mg Subst. gaben 12,590 mg CO_2 und 4,180 mg H_2O
4,120 mg Subst. gaben 10,420 mg CO_2 und 3,500 mg H_2O
$C_8H_{12}O_2$ Ber. C 68,53 H 8,63%
Gef. „ 68,87; 68,97 „ 9,38; 9,51%

Es liegt hier ein nicht ganz reines Präparat[1]) des Methylesters der Cyclohexen-carbonsäure vor. Der Methylester der Cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)V[2]) siedet bei 193—194,5°, derjenige der Cyclohexen-(2)-carbonsäure-(1)VI[3]) bei 188—189°; der letztere ist durch die rasche Umwandlung in Benzoesäure schon durch Luftsauerstoff bei der Verseifung charakterisiert; davon ist beim vorliegenden Präparat nichts zu beobachten.



V



VI

Um die ungesättigte Natur des Esters zu belegen, wurde ein Teil desselben mit Brom behandelt, bis die Farbe des Broms bestehen blieb. Das Produkt siedete unter 17 mm bei 146—148°, unter 0,05 mm bei 82°.

6,270 mg Subst. gaben 9,225 mg AgBr
6,560 mg Subst. gaben 9,620 mg AgBr
$C_8H_{11}O_2Br_3$ Ber. Br 63,28; Gef. Br. 62,60; 62,39%

[1]) Die Beimengung besteht vermutlich aus dem Unverseifbaren, siehe unten.
[2]) *O. Aschan*, A. **271**, 273 (1892). [3]) *O. Aschan*, A. **271**, 239 1892).

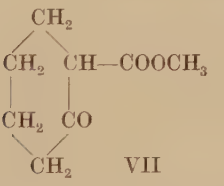
Es sind somit nicht nur 2 Bromatome addiert, sondern auch eines substituiert worden, unter Bildung des Methylesters einer Tribrom-hexahydro-benzoesäure.

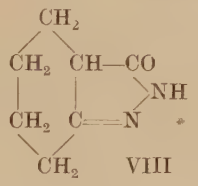
II. Mittlere Fraktionen: Sdp.$_{0,4\ mm}$ 45—76°.

Sie enthalten den Cyclohexanon-2-carbonsäure-methylester[1]) (VII), der sich durch seine charakteristische Violettfärbung mit Eisen(III)chlorid in alkoholischer Lösung zu erkennen gibt.

Da die Trennung des Ketonsäure-esters vom Cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)-methylester (Fraktion 1), vom Cyclohexan-(1,2)-dicarbonsäure-dimethylester (Fraktion 3) und vom Cyclohexanol-(2)-carbonsäure-(1)-methylester (Fraktion 4) durch fraktionierte Destillation nur schwer und nie vollständig gelingt, wurde der Ketonsäureester durch Ausschütteln mit Natriumbisulfitlösung herausgeholt[2]); er siedete dann unter 0,2 mm Druck bei 55° und gab in alkoholischer Lösung mit Hydrazinhydrat das Hexahydro-benzopyrazolon VIII, dessen Schmelzpunkt nach *W. Dieckmann*[3]) bei 285—286° liegt. Unser Präparat schmolz etwas niedriger, bei 280—283,5°.

4,045 mg Subst. gaben 8,800 mg CO_2 und 2,535 mg H_2O
2,940 mg Subst. gaben 0,5302 cm³ N_2 (13°, 710 mm)
$C_7H_{10}ON_2$ Ber. C 60,83 H 7,30 N 20,29%
Gef. „ 59,33 „ 7,01 „ 20,11%


VII


VIII

III. Fraktion: Sdp.$_{1\ mm}$ 60°, 0,5 cm³.

4,615 mg Subst. gaben 10,145 mg CO_2 und 3,725 mg H_2O
4,850 mg Subst. gaben 10,690 mg CO_2 und 3,880 mg H_2O
$C_{10}H_{16}O_4$ Ber. C 59,96 H 8,06%
Gef. „ 59,95; 60,10 „ 9,03; 8,95%

Die Fraktion besteht aus dem durch Umlagerung gebildeten neutralen Dimethylester der Hexahydro-phtalsäure IX, dessen Siedepunkt *v. Baeyer* und *Astié*[4]) nicht angegeben haben; der Ester wird nach jenen Autoren bei langem Stehen fest und schmilzt dann bei 33°.

[1]) Ist in *Beilstein* X, 601, und im Erg.-W. X. 292 nicht beschrieben; der Äthylester, Sdp.$_{12\ mm}$ 107—108°, *A. Koetz* und *A. Michels*, A. **350**, 210 (1906), wird in alkohol. Lösung durch Eisen(III)chlorid blauviolett, *A. Einhorn* und *A. Meyenberg*, B. **27**, 2475 (1894).

[2]) Dies gelingt nicht vollständig, doch genügte die so isolierte Menge zur Identifizierung des Körpers.

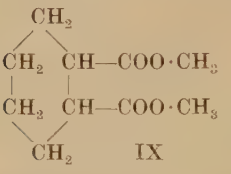
[3]) A. **317**, 104 (1901). [4]) A. **258**, 216 (1890).

IV. Fraktion: Sdp.$_{0,5\ mm}$ 68—69°, 1,3 cm³, riecht angenehm fruchtartig.

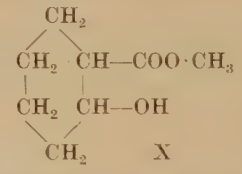
5,455 mg Subst. gaben 12,290 mg CO_2 und 4,320 mg H_2O
4,360 mg Subst. gaben 9,795 mg CO_2 und 3,475 mg H_2O
$C_8H_{14}O_3$ Ber. C 60,72 H 8,92%
Gef. „ 61,45; 61,27 „ 8,86; 8,92%

Nach Analyse und Siedepunkt liegt der Methylester der Cyclohexanol-(2)-carbonsäure-(1) oder Hexahydro-salicylsäure X[1]) vor. Die aus ihm durch Verseifung gewonnene Säure schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 110—111°, während für Hexahydro-salicylsäure der Smp. 111° angegeben wird[2]).

3,880 mg Subst. gaben 8,285 mg CO_2 und 2,910 mg H_2O
4,300 mg Subst. gaben 9,165 mg CO_2 und 3,190 mg H_2O
$C_7H_{12}O_3$ Ber. C 58,30 H 8,39%
Gef. „ 58,23; 58,12 „ 8,39; 8,30%



IX

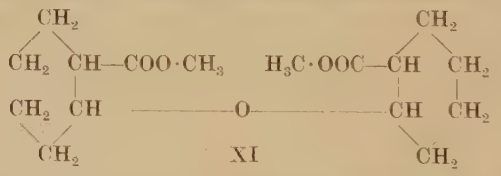


X

V. Fraktion: Sdp.$_{0,5\ mm}$ 126°, ca. 0,7 cm³, dicke geruchlose Flüssigkeit.

4,760 mg Subst. gaben 11,210 mg CO_2 und 3,705 mg H_2O
4,500 mg Subst. gaben 10,575 mg CO_2 und 3,445 mg H_2O
$C_{16}H_{26}O_5$ Ber. C 64,39 H 8,78%
Gef. „ 64,22; 64,08 „ 8,71; 8,57%

Diese Fraktion besteht vermutlich aus dem aus zwei Molekeln Hexahydro-salicylsäure-methylester durch Wasserabspaltung entstandenen Äther XI, dessen Bildung derjenigen von Di-[cyclo-



XI

hexyl]-äther, $C_6H_{11} \cdot O \cdot C_6H_{11}$, bei der Elektrolyse der Hexahydrobenzoesäure[3]), oder derjenigen von Di-[1-methyl-cyclo-hexyl]-äther, $C_7H_{13} \cdot O \cdot C_7H_{13}$, bei der Elektrolyse von Hexahydro-p-toluylsäure[4]) entspricht.

VI. Unverseifbares: Bei der Verseifung der Vor- und Nachläufe und Zwischenfraktionen mit methylalkoholischem Kali blieben

[1]) *H. Meerwein*, A. **396**, 239 (1913). Sdp.$_{16\ mm}$ 96°.
[2]) *W. Dieckmann*, B. **27**, 2476 (1894).
[3]) *Fr. Fichter* und *W. Siegrist*, Helv. **15**, 703 (1932).
[4]) *Fr. Fichter* und *Ch. Simon*, Helv. **17**, 725 (1934).

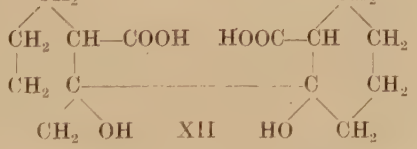
einige Tropfen eines farblosen, ähnlich wie Methylbenzoat riechenden, mit Wasserdampf flüchtigen Öles zurück, das der Analyse nach ein Reduktionsprodukt aus dem Hexahydro-phtalsäure-monomethylester von der Formel $C_9H_{14}O_2$ vorstellt[1]).

4,340 mg Subst. gaben 11,085 mg CO_2 und 3,605 mg H_2O
4,300 mg Subst. gaben 10,990 mg CO_2 und 3,585 mg H_2O
$C_9H_{11}O_2$ Ber. C 70,08 H 9,16%
Gef. „ 69,65; 69,69 „ 9,29; 9,33%

VII. Pinakonartige Säure. Es wurde oben erwähnt, dass das Rohdestillat aus dem bei der Elektrolyse gewonnenen Öl stets sauer reagierte, und darum durch Schütteln mit Alkalicarbonatlösung vor der fraktionierten Destillation entsäuert wurde. Aus der Alkalicarbonatlösung liess sich nach dem Ansäuern mit Äther ein gelbes Öl extrahieren, das nach mehreren Monaten krystallisierte und nach der Entfernung eines ölig gebliebenen Restes auf Ton der Destillation im Hochvakuum unterworfen wurde; Sdp.$_{0,5\ mm}$ 95°. Farblose Krystallmasse, in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich, krystallisiert aus mit wenigen Tropfen Benzol versetztem Petroläther und schmilzt dann bei 96—97°. Die wässrige Lösung reagiert stark sauer.

4,280 mg Subst. gaben 9,160 mg CO_2 und 2,970 mg H_2O
4,300 mg Subst. gaben 9,220 mg CO_2 und 2,970 mg H_2O
$C_{14}H_{22}O_6$ Ber. C 58,70 H 7,75%
Gef. „ 58,36; 58,47 „ 7,76; 7,73%

Es handelt sich der Analyse nach um ein Reduktionsprodukt, das aus der Ketonsäure bzw. deren Ester sekundär an der Kathode entstanden war, und das als 1,1'-Dioxy-di-[cyclo-hexyl]-dicarbonsäure-(2,2') XII zu bezeichnen ist. Mit diesem Di-cyclohexyl-derivat ist die Verknüpfung zweier Kerne, die wir von der *Kolbe*'schen Synthese erwarteten, auf einem freilich ganz andern Weg erreicht.

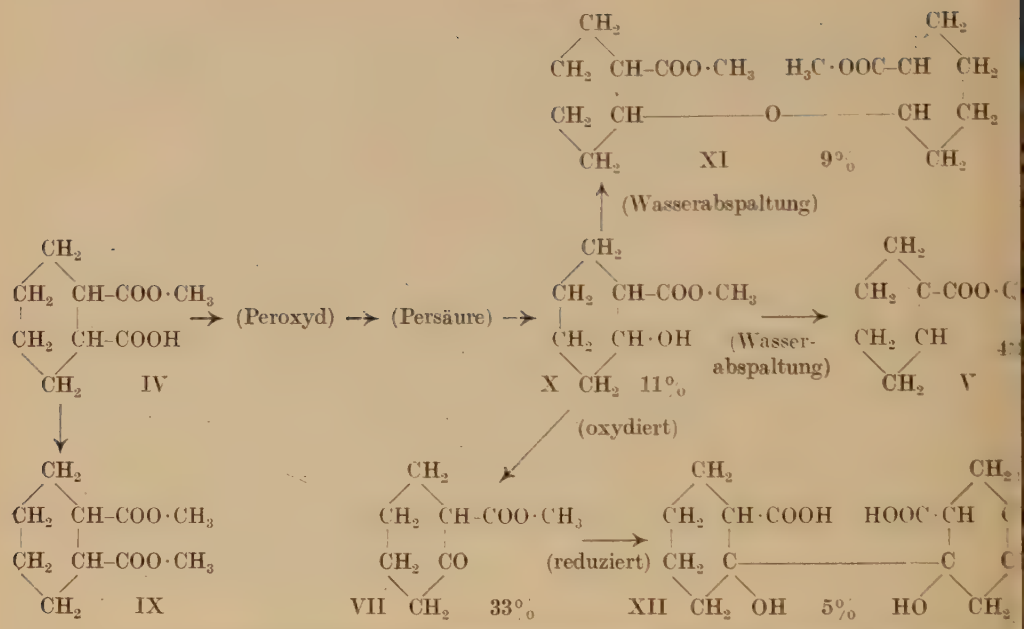


XII

8. Zusammenfassung.

Wir stellen zum Schluss die Formeln der bei der Elektrolyse des Hexahydro-phtalsäure-monomethylesters erhaltenen Stoffe in einem genetischen Schema zusammen, unter Weglassung des unverseifbaren, seiner Konstitution nach nicht bekannten Körpers, und unter ungefährer Angabe des Prozentsatzes im Gesamtdestillat:

[1]) Die Platinkathode hatte sich im Verlauf der Versuche mit Platinschwarz überzogen, vgl. *Fr. Fichter* und *Robert Stocker*, B. **47**, 2010 (1914).



Die Reaktion ist also ähnlich verlaufen wie die Elektrolyse der Hexahydro-benzoesäure, doch liess sich das der Bildung von Adipinsäure-ester aus saurem Bernsteinsäure-ester entsprechende synthetische Produkt einstweilen nicht nachweisen, auch nicht bei einer in Methylalkohol durchgeführten Elektrolyse.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

Zusammenfassung der Resultate.

In der vorliegenden Arbeit wird das Verhalten von p-Toluylsäure, Hexahydro-p-toluylsäure, trans-Hexahydro-phtalsäure und deren Monomethylester bei der Einwirkung von anodisch entwickeltem Sauerstoff untersucht. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf das Auftreten von Produkten gerichtet, die, analog dem bei der *Kolbe*'schen Reaktion bei der Elektrolyse von Kaliumacetat entstehenden Äthan, gebildet werden.

Bekanntlich geben aromatische Carbonsäuren bei der Elektrolyse diese Reaktion, die zu Diphenyl-Abkömmlingen führen müsste, nicht, sondern es bilden sich als Ausweichprodukte kernoxydierte Körper, welche leicht dem völligen oxydativen Abbau anheim fallen. Es wurde nun untersucht, inwiefern der Kern durch Substitution vor diesem oxydierenden Eingriff geschützt werden kann. Dabei zeigte sich eine zum Carboxyl paraständige Methylgruppe wirkungslos, denn aus der p-Toluylsäure = p-Methylbenzoesäure bildeten sich durch Oxydation des Kerns Abkömmlinge des Hydrochinons, die dann sehr leicht weiter abgebaut werden. Als solche wurden gefasst Toluhydrochinon-carbonsäure und Toluhydrochinon selbst; an Abbauprodukten wurde (abgesehen natürlich vom Kohlendioxyd) Brenzweinsäure = Methylbernsteinsäure und Formaldehyd nachgewiesen. Daneben wurde als weiteres Oxydationsprodukt Terephtalsäure gefunden, die durch Oxydation des Methyls entstanden war. Orthodioxyverbindungen konnten nicht nachgewiesen werden.

Durch Hydrierung der p-Toluylsäure zu Hexahydro-p-toluylsäure entsteht nun eine Verbindung, die den aliphatischen Carbonsäuren viel näher steht und die dementsprechend leichter der *Kolbe*'schen Synthese zugänglich sein sollte. Tatsächlich konnte das Auftreten des synthetischen, bicyclischen Körpers, dem Dimethyl-dicyclohexyl, nachgewiesen werden, doch entsteht es nur in sehr geringer Menge. Die Hauptreaktion verläuft im Sinne der *Hofer-Moest*'schen Reaktion, die über den Alkohol zu dessen verschiedenen Dehydrierungs- und Oxydationsprodukten führt. So konnten bei der anodischen Oxydation von Hexahydro-p-toluylsäure ausser Dimethyl-dicyclohexyl gefasst werden:

Methyl-cyclohexanol (charakterisiert als Phenylurethan),
Methyl-cyclohexanon (charakterisiert als Dibenzylidenverbindung),
Methyl-cyclohexen (charakterisiert als Dibromid) und
Dimethyl-dicyclohexyläther (charakterisiert durch Analyse).

Ganz analog ist der Verlauf der anodischen Oxydation der Cyclohexan-o-dicarbonsäure (= Hexahydro-phtalsäure) resp. deren Monomethylester. Dieser gibt dabei ausschliesslich Produkte gemäss der *Hofer-Moest*'schen Reaktion, nämlich:

Cyclohexanol-carbonsäure (charakterisiert durch Analyse),

Cyclohexanon-carbonsäure (charakterisiert als Pyrazolon und durch die Farbreaktion des Esters mit Ferrichlorid),

Cyclohexen-carbonsäure (charakterisiert durch Analyse und durch ein Tribromid),

Dicyclohexyl-dicarbonsäure-äther (charakterisiert durch Analyse),

Dioxy-dicyclohexyl-dicarbonsäure (charakterisiert durch Analyse);

alle ausser der letzten Verbindung waren in Form ihres Methylesters vorhanden. Neben diesen gut charakterisierten Elektrolysenprodukten trat auch stets Kohlendioxyd als Abbauprodukt auf. Die erwartete Synthese eines Dicyclohexyl-derivates im Sinne der Elektrosynthese von *Brown* und *Walker* liess sich nicht nachweisen.

Hexahydrophtalsäure selbst sollte als Analogon zur Bernsteinsäure an der Anode Cyclohexen liefern; dies ist aber nur in ganz untergeordnetem Masse der Fall, sie wird fast völlig zu Kohlendioxyd und Wasser verbrannt.

Weiterhin wurde eine Abänderung der *Baeyer*'schen Vorschrift zur Herstellung von Tetrahydrophtalsäure ausgearbeitet, die erlaubt, mit grösseren Mengen zu arbeiten, und die ausschliesslich Δ^2-Tetrahydrosäure liefert. Es ist dies eine Methode, die kathodisch erzeugtes Kaliumamalgam auf Phtalsäure in alkalischer Lösung einwirken lässt. Angeführt wird noch eine kurze Notiz über einen verbesserten Apparat zur Herstellung grösserer Mengen gasförmigen Bromwasserstoffs aus Phosphor, Brom und Wasser.

Bei der Anlagerung von Bromwasserstoff an Tetrahydrophtalsäure wurde im Gegensatz zu *Baeyer* das Additionsprodukt in krystallisiertem Zustande gefasst und durch Analyse als Monobromcyclohexan-o-dicarbonsäure identifiziert.

Vita.

Ich, *Charles Eduard Simon*, wurde am 26. März 1908 als Sohn des Dr. phil. Charles Simon, Chemiker, und dessen Gattin geb. Strub in Basel geboren. Ich trat mit sechs Jahren in die hiesige Primarschule ein, kam nach Beendigung des 4. Schuljahres in das Gymnasium, dessen untere Abteilung ich absolvierte, und besuchte nach bestandener Aufnahmeprüfung die damalige obere Realschule, wo ich im Herbst 1926 meine Maturität erlangte.

Auf der Universität Basel, die ich im WS. 1926/27 bezog, widmete ich mich dem Studium der Chemie, wobei ich als Neben- und Freifächer Vorlesungen oder Praktika in Botanik, Zoologie, Physik, physikalische Chemie und Psychologie belegte. Im SS. 1927 wurde ich Assistent für die Volkshochschulkurse, wobei ich dies Amt für die Dauer von 9 Semestern in mannigfachen Kursen von Herrn Dr. H. Kappeler und Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter inne hatte. Im WS. 1927/28 wurde ich von Herrn Prof. Fichter als Vorlesungsassistent gewählt, als Nachfolger des austretenden Herrn H. Denk. Während 5 Semestern assistierte ich in den Vorlesungen über anorganische Chemie, Chemie der seltenen Elemente, Elektrochemie und analytische Chemie.

Nachdem ich das Vorexamen in anorganischer Experimentalchemie bei Herrn Prof. Fichter bestanden hatte, trat ich im SS. 1930 in die hiesige organisch-chemische Anstalt bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe ein, wo ich Anfang WS. 1931/32 das organisch-chemische Vorexamen bestand. Seitdem war ich als Privatassistent unter der Leitung von Herrn Prof. Fichter mit der vorliegenden Arbeit beschäftigt, die ich im WS. 1933/34 abschloss; gleichzeitig versah ich auch die Stellung eines Unterrichtsassistenten in der Anstalt für anorganische Chemie. Durch diese lange Assistentenzeit wurde natürlich mein Studium in die Länge gezogen.

Während meines Studiums hörte ich Vorlesungen und Praktika folgender HH. Dozenten: A. L. Bernoulli, P. Buchner, F. Bürki, H. Erlenmeyer, Fr. Fichter, P. Häberlin, A. Hagenbach, Ed. Handschin, P. Ruggli, H. Rupe, Alfred Schmid, G. Senn, W. Vischer, F. Zschokke.

Die Nebenfächerteilexamina in Botanik (24. April 1930), Zoologie (11. Februar 1931) und physikalische Chemie (31. Oktober 1932) habe ich bei den HH. G. Senn, F. Zschokke und A. L. Bernoulli bestanden.

Allen diesen Herren Dozenten danke ich bestens für ihre Bemühungen. Ganz speziellen Dank schulde ich Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter, der mich während meines ganzen Studiums auf freundschaftliche Art und Weise stark gefördert und mir besonders auch während der Ausführung dieser Arbeit mit stetem Rat zur Seite gestanden hat.